

(A)

JP1996183663A

1996-7-16

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11)【公開番号】

特開平8-183663

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

(43)【公開日】

平成8年(1996)7月16日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) July 16 days

Public Availability

(43)【公開日】

平成8年(1996)7月16日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) July 16 days

Technical

(54)【発明の名称】

セラミック成形用組成物

(54) [Title of Invention]

CERAMIC MOLDING COMPOSITION

(51)【国際特許分類第6版】

C04B 35/622

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

35/632

C04B 35/622

【FI】

C04B 35/00 G

[FI]

C04B 35/00 G

D

D

108

108

【請求項の数】

[Number of Claims]

1

1

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

6

6

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平6-327298

Japan Patent Application Hei 6 - 327298

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

ダーを混合した組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜状のセラミックグリーンシートを成形するのに用いるセラミック原料粉末と有機性添加物及び溶媒より成るバインダーを混合した組成物であつて、該組成物が分子内に一個の三重結合を有するアセチレンアルコール、アセチレンギリコールまたはアセチレンギリコールのアルキレンオキサイド付加物の内、少なくとも一種を含有することを特徴とするセラミック成形用組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、積層セラミックコンデンサやセラミック多層配線基板等の電子部品に適用される薄膜状のセラミックグリーンシートを成形するのに用いるセラミック成形用組成物に関するものである。

【0002】

【從来の技術】

從来より、積層セラミックコンデンサやセラミック多層配線基板等の電子部品は、いずれもセラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷法等により塗布して配線層を形成し、該セラミックグリーンシートを複数枚積層して焼結する、シート積層法で作製されていた。

【0003】

また、前記セラミックグリーンシートは、一般的には、基板材料として要求される電気的、熱的特性等に応じて、アルミナ(Al_2O_3)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、窒化アルミニウム(AlN)あるいはチタン酸バリウム(BaTiO_3)等の各種セラミック原料粉末に、有機性添加物及び溶媒より成るバインダーを加えてセラミック泥漿を調製し、該セラミック泥漿をドクターブレード法により帯状のキャリアフィルム上に連続塗布した後、乾燥して作製されている。

【0004】

近年、各種電子部品に対しては、軽量小型化の要求がより厳しくなり、その要求を満足するために一層当たりのシート厚みを薄くしたり、更に多

[Claim(s)]

[Claim 1]

ceramic greensheet of thin film with composition which mixes binder which consists of ceramic starting powder and organic additive and solvent which are used in order to form, among alkylene oxide adduct of acetylene alcohol, acetylene glycol or acetylene glycol where said composition has one triple bond in intramolecular, at least one kind is contained the ceramic molding composition, which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention ceramic greensheet of thin film which is applied to laminated ceramic condenser and the ceramic multilayer metallized substrate or other electronic part is something regarding ceramic molding composition which is used in order to form.

[0002]

[Prior Art]

From until recently, laminated ceramic condenser and ceramic multilayer metallized substrate or other electronic part, in each case coating fabric doing conductive paste on ceramic greensheet with screen printing method, etc form metallization layer, multiple sheet laminate said ceramic greensheet and sinter, it was produced with the sheet lamination method.

[0003]

In addition, after alumina (Al_2O_3), mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), aluminum nitride (AlN) or in the barium titanate (BaTiO_3) or other various ceramic starting powder, manufactures ceramic slurry including the binder which consists of organic additive and solvent aforementioned ceramic greensheet, generally, as substrate material according to electrical, thermal characteristic etc which is required, said ceramic slurry with doctor blade method on carrier film of strip continuous coating doing, Drying, it is produced.

[0004]

Recently, vis-a-vis various electronic part, demand for light weight miniaturization becomes harsher, it makes sheet thickness of per layer thin because that request issatisfied,

層化を進めたり、また積層セラミックコンデンサにあっては、より小型、大容量化を実現するために誘電率の高い誘電体材料を用いて、更にシート厚みを薄くすること等が行われている。

【0005】

しかしながら、従来のセラミック泥漿では、シート厚みの薄いグリーンシートを得ようとすると、支持体のキャリアフィルムとの濡れ性不良からピンホール等のシート欠陥が生じ易く、均一な塗膜を形成することができず、セラミックグリーンシートの厚さを薄くするには限界があった。

【0006】

そこで、前記問題を解消して、セラミックグリーンシートの厚さを薄くすることができるセラミック泥漿として、平均分子量が40000~150000の範囲内の単量体と共重合体をバインダー中に含有する組成物が、特開平6-206761号公報等に提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら前記組成物では、セラミックグリーンシートの厚さが $50\mu m$ 程度まではピンホール等のシート欠陥が生じ難く、均一な塗膜を形成することはできるものの、厚さが $50\mu m$ 未満の薄膜状のセラミックグリーンシートを成形した場合、欠陥のない状態で成形体を得ることが困難となり、例えば、このようなセラミックグリーンシートを用いて積層セラミックコンデンサを作製すると、ショート不良発生率が極めて高いという課題を有していた。

【0008】

【発明の目的】

本発明は前記課題を解消せんとして成されたもので、その目的は、厚さが $50\mu m$ 以下の極めて薄いセラミックグリーンシートを、ピンホール等のシート欠陥を発生させずに、均質な平滑性に優れたセラミックグリーンシートを作製することができ、積層セラミックコンデンサに適用した場合には、ショート不良発生率を低減することができるセラミック成形用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明のセラミック成形用組成物は、分子内に一個の三重結合を有するアセチレンアルコー

furthermore advances multilayering, in addition there is a laminated ceramic condenser, from and furthermore what etc makes sheet thickness thin is donemaking use of dielectric material where dielectric constant is high in order to actualize miniature、 large capacity trend.

[0005]

But, with conventional ceramic slurry, when it tries to obtain greensheet where sheet thickness is thin, pinhole or other sheet defect is easy to occur from poor wettability of carrier film of the support, uniform coating forms not to be possible, to make thickness of ceramic greensheet thin, there was a limit.

[0006]

Then, cancelling aforementioned problem, average molecular weight monomer insiderange 40000 - 150000 and composition which contains copolymer in the binder, is proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-206761 disclosure etc as ceramic slurry which can make the thickness of ceramic greensheet thin.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

But with aforementioned composition, thickness of ceramic greensheet pinhole or other sheet defect becomes difficult to occur, that uniform coating is formed, although it ispossible, when thickness ceramic greensheet of thin film under $50\mu m$ itformed, it obtains molded article with state which does not have the defect with difficult to $50\mu m$ extent, When laminated ceramic condenser is produced making use of this kind of ceramic greensheet of the for example, it had possessed problem that short defect rate of occurrence quiteis high.

[0008]

[Objective]

When this invention trying to cancel aforementioned problem beingsomething which is formed, objective, ceramic greensheet where thickness $50\mu m$ or less quite is thin, without generating pinhole or other sheet defect, produces ceramic greensheet which is superior in uniform smoothness be able to do, applies to laminated ceramic condenser, it is to offer ceramic molding composition which can decrease short defect rate ofoccurrence.

[0009]

[Means to Solve the Problems]

ceramic molding composition of this invention being something which contains at least one kind of the alkylene

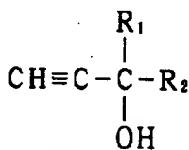
ル、アセチレングリコール、アセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物の少なくとも一種を含有するもので、厚さが 50 μm 以下の薄膜状セラミックグリーンシート成形用の、セラミック原料粉末と有機性添加物及び溶媒より成るバインダーを混合した組成物である。

【0010】

本発明のセラミック成形用組成物において、分子内に一個の三重結合を有するアセチレンアルコールとは、分子中に炭素-炭素間三重結合のアセチレン結合を持つ不飽和アルコールを有する次式で表される化合物である。

【0011】

【数1】



式中、 $R_1 = C_n H_{2n+1}$ (但し、 $n \geq 1$)、 $R_2 = C_m H_{2m+1}$ (但し、 $m \geq 1$)
あるいは、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = C_m H_{2m+1}$ (但し、 $m \geq 4$)

【0012】

前記アセチレンアルコールとしては、 $n=1$ の時、ジメチルヘキシノール [$CH \equiv C-C(CH_3)(OH)CH_2CH(CH_3)_2$]、ジメチルプロパルギルアルコール [$CH \equiv C-C(CH_3)_2(OH)$]、エチルメチルプロパルギルアルコール [$CH \equiv C-C(CH_3)(OH)C_2H_5$]、メチルプロピルプロパルギルアルコール [$CH \equiv C-C(CH_3)(OH)C_3H_7$]、イソブチルメチルプロパルギルアルコール [$CH \equiv C-C(CH_3)(OH)CH_2CH(CH_3)_2$]等が挙げられる。

【0013】

また、 $n=2$ の時は、メチルエチルヘキシノール [$CH \equiv C-C(C_2H_5)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$]が、 $n=3$ の時は、メチルプロピルヘキシノール [$CH \equiv C-C(C_3H_7)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$]が、 $n=4$ の時は、メチルブチルヘキシノール [$CH \equiv C-C(C_4H_9)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$]が、 $n=5$ の時は、メチルペンチルデシノール [$CH \equiv C-C(C_5H_{11})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$]が、 $n=6$ の時は、メチルヘキシリデシノール [$CH \equiv C-C(C_6H_{13})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$]が、 $n=7$ の時は、メチルヘプチルデシノール [$CH \equiv C-C(C_7H_{15})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$]が、 $n=8$ の時は、メチルオクチルデシノール [$CH \equiv C-C(C_8H_{17})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$]等が挙げられる。

oxide adduct of acetylene alcohol, acetylene glycol and acetylene glycol which possess one triple bond in intramolecular, is composition to which thickness mixes, ceramic starting powder for the thin film ceramic greensheet molding of 50;μm or less and binder which consists of organic additive and the solvent.

【0010】

In ceramic molding composition of this invention, acetylene alcohol which possesses one triple bond in the intramolecular is compound which is displayed with next formula which possesses unsaturated alcohol which has acetylene bond of triple bond between carbon-carbon in molecule.

【0011】

【Mathematical Formula 1】

【0012】

As aforementioned acetylene alcohol, at time of $n=1$, dimethyl hexynol { $CH \equiv C-C(CH_3)(OH)CH_2CH(CH_3)$ } \leftarrow sub2, dimethyl propargyl alcohol { $CH \equiv C-C(CH_3) \leftarrow$ sub2(OH)}, ethyl methyl propargyl alcohol { $CH \equiv C-C(CH_3)(OH)C_2H_5$ }, methylpropyl propargyl alcohol { $CH \equiv C-C(CH_3)(OH)C_3H_7$ }, you can list isobutyl methyl propargyl alcohol { $CH \equiv C-C(CH_3)(OH)CH_2CH-(CH_3)$ } \leftarrow sub2 etc.

【0013】

In addition, at time of $n=2$, when methylethyl hexynol { $CH \equiv C-C(C_2H_5)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$ }, being a $n=3$, when methylpropyl hexynol { $CH \equiv C-C(C_3H_7)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$ }, being a $n=4$, when methyl butyl hexynol { $CH \equiv C-C(C_4H_9)(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$ }, being a $n=5$, when methyl pentyl decynol { $CH \equiv C-C(C_5H_{11})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ }, being a $n=6$, when methyl hexyl decynol { $CH \equiv C-C(C_6H_{13})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ }, being a $n=7$, when methyl heptyl decynol { $CH \equiv C-C(C_7H_{15})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ }, being a $n=8$, you can list methyl octyl decynol { $CH \equiv C-C(C_8H_{17})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ } etc.

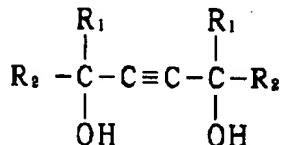
$\text{H}_{17})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}]$ 等が挙げられる。

【0014】

また、アセチレンギリコールとは、アセチレン結合と、アルキンの三重結合に隣接する 2 個の炭素原子に各々 1 個の水酸基を有する次式で表される化合物である。

【0015】

【数 2】



式中、 $\text{R}_1 = \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ (但し、 $n \geq 1$)、 $\text{R}_2 = \text{C}_m \text{H}_{2m+1}$ (但し、 $m \geq 1$)
あるいは、
 $\text{R}_1 = \text{H}$ 、 $\text{R}_2 = \text{C}_m \text{H}_{2m+1}$ (但し、 $m \geq 4$)

【0016】

前記アセチレンギリコールとしては、

$n=1$ の時、

ヘキシンジオール [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$]、

ジメチルヘキシンジオール [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$]、

ジメチルオクチニジオール [$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$]、

ジメチルデシンジオール [$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$]、

ジメチルドデシンジオール [$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9$]、

ジメチルテトラデシンジオール [$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_{11}$]、

テトラメチルデシンジオール [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$]が、 $n=2$ の時、ジメチルジエチルデシンジオール [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$]が、 $n=3$ の時、ジメチルジブロピルデシンジオール [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$]が、 $n=4$ の時、ジメチルジブチルデシンジオール [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$]が、 $n=5$ の時、ジメチルジベンチルオクタデシンジオール [$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$] etc.

【0014】

In addition, acetylene glycol is compound which is displayed with the next formula which possesses hydroxy group of each 1 in carbon atom of 2 it is adjacent to triple bond of acetylene bond and alkyne.

【0015】

【Mathematical Formula 2】

【0016】

As aforementioned acetylene glycol,

At time of $n=1$,

hexyne diol $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\}$,

dimethyl hexyne diol $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3\}$,

dimethyl octyne diol $\{\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5\}$,

dimethyl decyne diol $\{\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7\}$,

dimethyl dodecyne diol $\{\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9\}$,

dimethyl tetradecyne diol $\{\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_{11}\}$,

When tetramethyl decyne diol $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3\}$, being a

$n=2$, when dimethyl diethyl decyne diol $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$

$\text{CH}_3\}$, being a $n=3$, when dimethyl dipropyl decyne diol $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3\}$, being a $n=4$, when dimethyl dibutyl decyne diol $\{\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3\}$, being a $n=5$, you can list

dimethyl di pentyl octa decyne diol $\{\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OH})-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}\}$ etc.

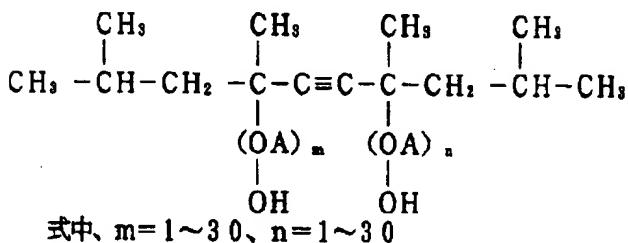
$H_{11}CH(CH_3)CH_2C(C_5H_{11})(OH)-C \equiv C(C_5H_{11})(OH)CH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ 等が挙げられる。

【0017】

更に、アセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物とは、次式で表されるものである。

【0018】

【数3】



【0019】

前記アセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物としては、 $-(\text{OA})_n$ 、 $-(\text{OA})_m$ が OE、OP の単重合体、または OE、OP の共重合体が好ましく、各種アルキレンオキシドの付加物は公知の方法で合成することができるものである。

【0020】

また、本発明では、セラミック原料粉末としてアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)等の酸化物系セラミックス、及び窒化珪素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、炭化珪素(SiC)等の非酸化物系セラミックスのいずれにも適用でき、前記各セラミック原料粉末には各種焼結助剤を所望量添加させることもできる。

【0021】

尚、これらセラミック原料粉末の粒径は、数十 μm 乃至サブミクロンのものが好適に用いることができる。

【0022】

また、セラミック原料粉末の分散性の向上のために、前記原料粉末にはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニートカップリング剤等のカップリング剤を用いて表面改質したものを使用することもできる。

【0023】

一方、セラミックグリーンシートは十分な強度と柔軟性を保持しなければならないため、有機性添加物として各種樹脂や分散剤等が種々組み合わせて使用される。

【0017】

Furthermore, alkylene oxide adduct of acetylene glycol is something which is displayed with next formula.

【0018】

[Mathematical Formula 3]

【0019】

As alkylene oxide adduct of aforementioned acetylene glycol, $-(\text{OA})_n$ 、 $-(\text{OA})_m$ homopolymer, of OE, OP or copolymer of OE, OP is desirable, the adduct of various alkylene oxide is something which can be synthesized with the known method.

【0020】

In addition, with this invention, alumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), barium titanate (BaTiO_3) or other oxide ceramic, and silicon nitride (Si_3N_4), aluminum nitride (AlN), be able to apply to in each case of silicon carbide (SiC) or other nonoxide ceramic as ceramic starting powder, desired amount also to add various sintering aid it is possible to aforementioned each ceramic starting powder.

【0021】

Furthermore those of several tens of μm to submicron can use particle diameter of these ceramic starting powder, for ideal.

【0022】

In addition, for improving dispersibility of ceramic starting powder, making use of the silane coupling agent, titanate coupling agent, aluminate coupling agent or other coupling agent it can also use those which surface improvement are done in the aforementioned starting powder.

【0023】

On one hand, ceramic greensheet must keep sufficient intensity and softening, because, various resin and dispersant etc various combining as organic additive, it is used.

合わせて使用される。

【0024】

前記樹脂としては、マレイン酸系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、ポリビニール系樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン系樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミド樹脂等があり、該樹脂を単独もしくは複数で用いられる。

【0025】

また、分散剤は、一般にセラミックスの調合に用いられる任意の界面活性剤をもちいることができるが、とりわけポリオキシアルキルカルボン酸アンモニウム塩や、ポリオキシアルキル磷酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合体等が挙げられる。

【0026】

また、溶媒は用いる有機性添加物と相溶するものであれば、特に限定するものではなく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサンオール、デカノール、酢酸エステル、グリセライド等のアルコール類、炭化水素類、エステル類、エーテルアルコール類、ケトン類、塩化炭化水素類等が使用できる。

【0027】

更に、所定量の有機性添加物と溶媒の均一溶液を調製する際、必要に応じて助剤として界面活性剤、可塑剤、静電気防止剤、消泡剤、酸化防止剤、滑剤、硬化剤等を適宜用いることができる。

【0028】

また、前記均一溶液にする攪拌手段は特に限定するものではないが、一般的のボールミル、攪拌機、ヘンシェルミキサー等を用いることができる。

【0029】

得られた溶液にセラミック原料粉末を添加混合してセラミック原料粉末とバインダーの混合物を調製するが、セラミック原料粉末の添加方法は特に限定するものではなく、均一な混合物に最終的になれば良く、十分に攪拌した後、脱泡処理をすることが肝要である。

【0030】

【作用】

[0024]

As aforementioned resin, there is a maleic acid resin, cellulosic resin, rosin type resin, petroleum type resin, poly vinyl resin, butyral resin, polyester resin, acrylic resin, epoxy resin, polyamide resin, polyurethane resin, alkyd resin, poly amide resin, etc can use said resin with alone or a plurality.

[0025]

In addition, as for dispersant, detergent of option which is used for compound of ceramic generally is used is possible, but especially you can list polyoxy alkyl ammonium carboxylate and polyoxy alkyl phosphate ester salt, naphthalene sulfonate formalin condensate etc.

[0026]

In addition, if solvent is something which is mixed with organic additive which is used, it is not something which especially is limited, you can use for example toluene, xylene, benzene, hexanol, decanol, acetic acid ester, glyceride or other alcohols, hydrocarbons, esters, ether alcohols, ketones, chlorinated hydrocarbon etc.

[0027]

Furthermore, when organic additive of predetermined amount and manufacturing homogeneous solution of solvent, detergent, plasticizer, antistatic medicine and foam inhibitor, antioxidant, lubricant, curing agent etc can be used appropriately as according to need auxiliary agent.

[0028]

In addition, stirring means which is made aforementioned homogeneous solution is not something which especially is limited. General ball mill, mixer, Henschel mixer etc can be used.

[0029]

adding and mixing doing ceramic starting powder in solution which it acquires, it manufactures blend of ceramic starting powder and binder, but if addition method of ceramic starting powder not to be something which especially is limited, becomes the finally in uniform mixture, after is good, agitating to fully, defoaming treatment is done, it is a necessary.

[0030]

[Working Principle]

本発明のセラミック成形用組成物によれば、分子内に一個の三重結合を有するアセチレンアルコール、アセチレングリコール、アセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物の少なくとも一種を含有することから、セラミック泥漿の表面張力が低くなり、帯状のキャリアフィルムへのセラミック泥漿の濡れ性が良好となり、ドクターブレード法では、膜厚が $10 \mu m$ 以上の塗膜欠陥のない均一なセラミックグリーンシートを得ることができ、特にアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物は動的表面張力が低いので、高速印刷が可能なグラビア印刷や、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷等にも適合でき、厚さが数 μm の均一な薄膜を得ることが可能となる。

【0031】

【実施例】

以下、本発明のセラミック成形用組成物を実施例に基づき詳細に説明する。

【0032】

セラミック原料粉末としてチタン酸バリウム($BaTiO_3$)100重量部と、分散剤としてノニオン系界面活性剤を1.0重量部、可塑剤としてフタル酸ジオクチルを0.3重量部、溶媒としてセロソルブを35重量部と、ジルコニア製の直径約1mmのボールと共にボールミル内に投入し、約60時間にわたって湿式混合して泥漿を得た。

尚、前記泥漿の平均粒径を測定したところ、約 $0.1 \mu m$ の超微粒子が得られた。

【0033】

更に、前記泥漿100重量部と、前記同一バインダーをセラミック原料粉末に対して6重量部と、表1及び表2に示す添加剤を2重量部加えてヘンシェルミキサーにて約1時間攪拌して評価用のセラミック成形用組成物を調製した。

【0034】

尚、前記添加剤の量が0.1重量部未満では、均一な濡れ性の効果が発揮されず、一方、10重量部を越えると動的表面張力が高くなり、良好な印刷適性を付与させることが困難となる。

【0035】

従って、前記添加剤の量は、0.1~10重量部、とりわけ2~4重量部が好ましい。

According to ceramic molding composition of this invention, from fact that at least one kind of alkylene oxide adduct of acetylene alcohol, acetylene glycol and acetylene glycol which possess one triple bond in intramolecular is contained, surface tension of ceramic slurry wettability of ceramic slurry to carrier film of strip with doctor blade method, to become low, become satisfactory, be able to acquire uniform ceramic greensheet which coating defect of $10 \mu m$ or greater does not have film thickness. Especially, because ethylene oxide addition product of acetylene glycol dynamic surface tension is low, beable to conform to also gravure printing and screen printing, flexographic printing, offset printing etc where high speed printing is possible, thickness obtains uniform thin film of several μm , it becomes possible.

[0031]

[Working Example(s)]

Below, ceramic molding composition of this invention is explained in detail on basis of Working Example.

[0032]

As ceramic starting powder barium titanate ($BaTiO_3$) as 100 parts by weight and dispersant with dioctyl phthalate as 0.3 parts by weight, solvent with nonionic surfactant as 1.0 parts by weight, plasticizer cellosolve with ball of the diameter approximately 1 mm of zirconia it threw 35 parts by weight, inside the ball mill, wet mixing doing over approximately 60 hour, it acquired the slurry.

Furthermore when average particle diameter of aforementioned slurry was measured, ultrafine particle of approximately $0.1 \mu m$ acquired.

[0033]

Furthermore, 2 parts by weight adding 6 parts by weight and additive which is shown in Table 1 and Table 2 vis-a-vis ceramic starting powder, approximately 1 hour agitating the aforementioned slurry 100 parts by weight and aforementioned same binder with Henschel mixer, it manufactured ceramic molding composition of evaluation.

[0034]

Furthermore quantity of aforementioned additive is not shown under 0.1 weight sections, uniform wetting characteristic effect, when on one hand, it exceeds 10 parts by weight, dynamic surface tension becomes high, satisfactory printing applicability is granted becomes difficult.

[0035]

Therefore, as for quantity of aforementioned additive, 0.1 - 10 parts by weight, especially 2 - 4 parts by weight are desirable

desirable.

[0036]

かくして得られた評価用のセラミック成形用組成物を用いて、グラビア印刷により厚さ約 $20 \mu m$ のセラミックグリーンシートを作製した。

尚、印刷速度は $40m/min$ とし、キャリアフィルムにはポリエチレンフィルムを用いた。

[0037]

以上の手順に従って作製したセラミックグリーンシートの表面状態を実体顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察して、それぞれ塗布性及び平滑性を評価した。

[0038]

塗布性の評価は、実体顕微鏡で前記セラミックグリーンシートの下から照射光を当て、反対側から 80 倍の倍率でセラミックグリーンシート $1mm^2$ 当たりのピンホール等の塗膜欠陥の個数を読み取り、塗膜欠陥が全く認められないものを○、塗膜欠陥が 1 個以上認められるものを×で評価した。

[0039]

一方、平滑性の評価は、走査型電子顕微鏡によりセラミックグリーンシートの破断面から膜厚の寸法精度を測定し、膜厚の精度が 11% 未満のものを●、 11% 以上~ 21% 未満のものを○、 21% 以上のものを×で評価した。

[0040]

次に、前記セラミックグリーンシートにスクリーン印刷法で内部電極を形成し、該セラミックグリーンシートを 50 枚積層して圧着し、該圧着体を約 400 deg C の温度で大気雰囲気中、脱バインダー処理した後、約 1300 deg C の温度で約 2 時間焼成した。

[0041]

統いて、前記焼成体に外部電極を形成し、 $2.00mm \times 1.25mm$ 角で静電容量が $1\mu F$ である評価用の積層セラミックコンデンサを得た。

[0042]

前記評価用の積層セラミックコンデンサに $100V$ の直流電圧を印加してショート不良の発生数を調査し、ショート不良数が測定試料 300 個中が 10 個未満のものを●、10 個以上~16 個未満の

[0036]

ceramic greensheet of thickness approximately $20;\mu m$ was produced makinguse of ceramic molding composition of evaluation which it acquires in this way, with the gravure printing .

Furthermore printing speed made $40 m/min$, used polyester film to carrier film .

[0037]

Following to protocol above, observing surface state of ceramic greensheet which it produces with stereomicroscope and scanning electron microscope, evaluation it did therespective coating property and smoothness.

[0038]

evaluation of coating property, with stereomicroscope it applied emitted light from underaforementioned ceramic greensheet, from opposite side with draw ratio of 80 times number of pinhole or other coating defect per ceramic greensheet $1 mm^2$ those which those where it cannotrecognize reading, coating defect completely 0, coating defect one or more are recognized evaluation it did with X.

[0039]

On one hand, evaluation of smoothness measured dimensional accuracy of film thickness from fracture surface of ceramic greensheet due to scanning electron microscope , precision of film thickness those under $11\% *$, those under 11% or more~ $21\% 0$, evaluation did those of 21% or more with X.

[0040]

Next, in aforementioned ceramic greensheet it formed inside electrode with screen printing method,50 laminated said ceramic greensheet and pressure bonding did, with temperature ofapproximately 400 deg C in air atmosphere, binder removal after doing,approximately 2 hours it calcined said pressure bonding body with temperature ofapproximately 1300 deg C .

[0041]

Consequently, outside electrode was formed in aforementioned pyrolylate, the laminated ceramic condenser of evaluation where electrostatic capacitance is $1;\mu F$ with $2.00 \text{ mm} \times 1.25 \text{ mm}$ square wasacquired.

[0042]

imparting doing direct current voltage of $100 V$ in laminated ceramic condenser of theaforementioned evaluation, you investigated occurrences of short defect, thequantity of short defect measurement sample 300 in those under $10 *$, those

ものを○、16個以上のものを×で評価した。

under 10 or greater~16 evaluation did those of 0 and 16 or more with X.

【0043】

尚、比較例として前記実施例と同一条件で、添加剤を使用しないもの及び添加剤として脂肪酸のエチレンオキシド付加物を用いたもので作製したセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサについて、同様に評価した。

[0043]

Furthermore with aforementioned Working Example and identical condition, being something which uses ethylene oxide adduct of aliphatic acid as thing and additive which do not use additive as Comparative Example, evaluation it did in sameway concerning ceramic greensheet and laminated ceramic condenser which it produces.

【0044】

[0044]

【表 1】

[Table 1]

試料番号	添加剤	塗布性	平滑性	ショート不 良	備考
* 1	—	×	×	×	比較例
2	①	○	○	○	
3	②	○	○	○	
4	③	○	○	○	
5	④	○	○	○	
6	⑤	○	○	○	
7	⑥	○	○	○	
8	⑦	○	○	○	
9	⑧	○	○	○	
10	⑨	○	○	○	
11	⑩	○	○	○	
12	⑪	○	○	●	
13	⑫	○	○	●	
14	⑬	○	●	●	
15	⑭	○	●	●	
16	⑮	○	●	●	
17	⑯	○	●	●	
18	⑰	○	●	●	
19	⑱	○	●	●	
20	⑲+⑳	○	○	●	
21	⑳+⑳	○	○	●	
* 22	⑲	×	×	×	比較例

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0045】

[0045]

【表 2】

[Table 2]

区分	添加剤		備考
	種別	名称又は記号	
① ② ③ ④	アセチレンアルコール	ジメチルプロピオキシアルコール エチルジメチルプロピオキシアルコール メチルプロピルプロピオキシアルコール イソブチルジメチルプロピオキシアルコール	
⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩	アセチレングリコール	ジメチルヘキサンジオール ジメチルオクタンジオール ジメチルデシカンジオール ジメチルドデシカンジオール ジメチルテトラデシカンジオール テトラメチルデシカンジオール	
⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱	アセチレングリコール 0 アセチレンオキシド 付加物 -(OA) - - -(OA) . - -(OA) . - -(OB) 5 - -(OB) 10 - -(OB) 20 - -(OP) 5 - -(OP) 10 - -(OP) 20 - -(OB) 5 -(OP) 5 - -(OB) 10 -(OP) 10 -	- (OE) 5 - - (OB) 10 - - (OB) 20 - - (OP) 5 - - (OP) 10 - - (OP) 20 - - (OB) 5 -(OP) 5 - - (OB) 10 -(OP) 10 -	
* ⑲	脂肪酸の エチレンオキシド 付加物	利材シテレンラウリン酸エーテル	比較例

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

[0046]

以上の結果から明らかなように、添加剤を用いない試料番号 1 では、ピンホール等のシート欠陥が認められ、かつ平滑性を損ない、ショート不良を発生し、また、脂肪酸のエチレンオキシド付加物を添加物とした試料番号 22 は、塗布性は良いものの、平滑性が悪く、ショート不良を発生している。

[0047]

それに対して、本発明のものは、いずれも満足すべき結果が得られているが、とりわけアセチレンオキシドのアルキルオキシド付加物を含有するものが、塗布性及び平滑性が良好で、ショート不良数も激減していることが分かる。

[0048]

尚、本実施例では、本発明のセラミック成形用組成物を積層セラミックコンデンサに適用した場合について詳述したが、何らこれに限定されるものではなく、セラミック多層配線基板等の他の

[0046]

As been clear from result above, with sample number 1 which does not use the additive, it can recognize pinhole or other sheet defect, at same time smoothness is impaired, short defect is generated, in addition, as for sample number 22 which designates ethylene oxide adduct of aliphatic acid as additive, as for coating property although it is good, smoothness is bad, generates short defect.

[0047]

Vis-a-vis that, as for those of this invention, result which in eachcase should be satisfied is acquired, but those which especially contain alkyl oxide adduct of acetylene glycol, coating property and smoothness being satisfactory, also quantity of short defect is decreased sharply, understands.

[0048]

Furthermore, but with this working example, when ceramic molding composition of this invention is applied to laminated ceramic condenser, being attached, you detailed, it is not something which is limited in what this, it is applicable

電子部品についても適用可能である。

【0049】

【発明の効果】

叙上の如く、本発明のセラミック成形用組成物は、分子内に一個の三重結合を有するアセチレンアルコール、アセチレンジオキソドロマイトのアルキレンオキサイド付加物の少なくとも一種を含有することから、厚さが50μm以下の極めて薄いセラミックグリーンシートを、ピンホール等のシート欠陥がなく、均質で優れた平滑性を有するものとすことができる、積層セラミックコンデンサ等に適用した場合には、ショート不良発生率を大幅に低減することができる

concerning the ceramic multilayer metallized substrate or other other electronic part.

[0049]

[Effects of the Invention]

As though it is a description above, ceramic molding composition of this invention, from the fact that at least one kind of alkylene oxide adduct of acetylene alcohol, acetylene glycol and acetylene glycol which possess one triple bond in intramolecular is contained, ceramic greensheet where thickness 50;μm or less quite is thin, is not a pinhole or other sheet defect, possess the smoothness which is superior in uniform, it to be possible, When it applies to laminated ceramic condenser etc, greatly they decrease short defect rate of occurrence